12. Über die Umwandlung der Oxybenzoësäure in Protokatechusäure und die Constitution der letzteren.

Von **L. Barth.**

Fittig hat vor kurzem (Zeitschrift f. Chemie 1871, S. 181) im Hinblicke darauf, dass die Protokatechusäure bei der trockenen Destillation nur Brenzkatechin liefert, die von V. Meyer für dieselbe gebrauchte Formel 1·3·4 als unbegründet zurückgewiesen und dies auch dadurch noch mehr bekräftiget, dass er bezweifelt, Oxybenzoësäure lasse sich in Protokatechusäure verwandeln, da Remsen (Zeitschrift f. Chemie 1871, S. 81) gezeigt hat, dass der nach meiner Methode dargestellten Oxybenzoësäure stets eine gewisse Menge Paraoxybenzoësäure beigemischt sei. Im folgenden seien nun einige Versuche beschrieben, die ich angestellt habe, um die angeregten Fragen einer Entscheidung näher zu bringen.

Zunächst muss ich constatiren, dass die aus Sulfobenzoësäure erzeugte Oxybenzoësäure wirklich etwas Paraoxybenzoësäure enthält, zwar um so weniger, je genauer man nach der damals von mir gegebenen Vorschrift arbeitet, wie dies auch Remsen gefunden hatte, aber immerhin eine nachweisbare Quantität. Ich hatte, als ich meine damalige Arbeit über die Oxybenzoësäure ausführte, vornehmlich den Zweck, mir schnell eine grössere Quantität dieser Säure in reinem Zustande zu verschaffen, benützte daher die ersten Krystallisationen der Säure, die mehrmal umkrystallisirt wurden und in denen weder dem äussern Ansehen nach, noch durch Reactionen eine Verunreinigung nachgewiesen werden konnte.

Ich bin auch jetzt vollkommen überzeugt, meine Versuche mit reiner Säure angestellt zu haben. Es fand sich noch in meinem Laboratorium von dieser Untersuchung herrührend eine nicht unbeträchtliche Menge Substanz vor, die aus den sämmtlichen eingedampften Mutterlaugen erhalten worden war und die als

„unreine Oxybenzoësäure" bezeichnet war. Aus dieser erhielt ich dann allerdings beim neuerlichen Umkrystallisiren eine gewisse Menge Paraoxybenzoësäure.

Obwohl ich nun sicher war, zu meinen Versuchen reine Oxybenzoësäure angewendet zu haben, stellte ich dieselbe nochmals dar und überzeugte mich durch sorgfältige Prüfung, dass sie nach 12—15maligem Umkrystallisiren vollkommen rein war (schon nach der sechsten Umkrystallisirung liess sich in der Mutterlauge so wenig, wie in den zuerst ausgeschiedenen Krystallen Paraoxybenzoësäure nachweisen).

Es ist daher, wenn man mit grösseren Quantitäten arbeitet, wohl nicht nöthig zur Reindarstellung der Säure zuerst dieselbe in das saure Barytsalz überzuführen.

Die Oxybenzoësäure, die zu dem folgenden Versuche diente, zeigte den Schmelzpunkt 200°, verlor im Wasserbade nichts an Gewicht, und weder mit freiem Auge, noch unter dem Mikroskop liess sich die geringste Spur einer fremden Substanz darin entdecken.

Sie wurde nach der früher beschriebenen Methode in die Sulfosäure übergeführt und diese mit Kali verschmolzen. Die Erscheinungen waren dieselben, die schon früher beschrieben wurden.

Äther nahm aus der angesäuerten Schmelze eine krystallisirte Substanz auf, die unzweifelhaft Protokatechusäure war. Nach dem Reinigen und Umkrystallisiren zeigte sie alle für diese Säure charakteristischen Reactionen, einen Schmelzpunkt von 198° und bei 100° einen Krystallwasserverlust von 10·5 Percent, also theoretisch genau denselben, den die Protokatechusäure

$$C_7H_6O_4 + H_2O$$

verlangt. Es kann somit kein Zweifel darüber bestehen, dass auch ganz reine Oxybenzoësäure durch das Zwischenglied der Sulfosäure in Protokatechusäure übergeführt wird.

Um ganz sicher zu gehen, habe ich ferners aus reiner Paraoxybenzoësäure durch das Zwischenglied der Sulfosäure Protokatechusäure dargestellt. Letztere war schon früher von Malin und mir aus Jodparaoxybenzoësäure, Bromanissäure und Sulfanissäure erhalten worden.

Ich erhielt auch nach der üblichen Methode daraus Protokatechusäure mit allen charakteristischen Eigenschaften und Reactionen; ihr Schmelzpunkt war 197°. Das Krystallwasser der lufttrocknen Säure betrug ebenfalls 10·5 Percent. Daneben bildete sich aber eine gewisse Menge einer schwerlöslichen, durch Bleizucker wie die vorige, fällbaren Säure, die eine roth-violette Eisenreaction gab, ihrem Verhalten nach nicht Oxysalicylsäure war, und daher wahrscheinlich eine neue isomere Bihydroxylbenzoësäure ist[1]. Die Ausbeute an reiner Protokatechusäure sowohl, wie an der eben angeführten schwerlöslichen Säure ist gering, und dies ist auch der Grund, warum ich über die letztere noch keine genaueren Angaben machen kann. Ich bin im Begriffe, eine grössere Menge Paraoxybenzoësäure in dieser Richtung zu verarbeiten. Die Bildung der neuen Säure scheint durch das Vorhandensein einer isomeren Sulfoparaoxybenzoësäure bedingt zu sein. Aus Sulfanissäure wurde sie von Malin nicht erhalten, wie denn überhaupt auch die Ausbeute an Protokatechusäure aus reiner Paraoxybenzoësäure bedeutend geringer ist, als aus reiner Anissäure.

Da nun die Bildung der Protokatechusäure aus Paraoxybenzoësäure sowohl wie auch aus reiner Oxybenzoësäure bewiesen ist, so wird man nicht anstehen dürfen, der erstgenannten Säure die Formel 1·3·4 zu geben, wenn man die Paraoxybenzoësäure als 1·4, die Oxybenzoësäure als 1·3 gelten lässt, da eine Umlagerung der schon früher vorhandenen Hydroxyle während des Schmelzens nicht wohl angenommen werden kann, wie es in diesem Falle geschehen müsste.

Es ist schon mehrfach Zweifel geäussert worden, ob Reactionen, bei denen schmelzendes Kali in Anwendung kommt, es gestatten, Schlüsse zu ziehen auf die Lagerung substituirender Elemente oder Reste im Benzolkerne, ja es ist geradezu das

---

[1] Ich vermuthe, dass sie identisch ist mit der Säure aus Sulfosalicylsäure, die eine ganz gleiche Eisenreaction gibt, durch Bleizucker fällbar und in Wasser schwer löslich ist. Ich hatte schon vor längerer Zeit die Absicht, diese Säure näher zu untersuchen, erhielt aber aus 200 Grm. Salicylsäure so wenig Substanz, dass ich aus ökonomischen Gründen auf die Weiterführung der diesbezüglichen Versuche verzichten musste. Vielleicht gelingt die Darstellung des Körpers aus Paraoxybenzoësäure leichter.

Gegentheil behauptet worden. Es wird gesagt, die Temperatur sei bei diesem Processe zu hoch, als dass man erwarten könne, glatte Reactionen zu erhalten, und es wird darauf hingewiesen, dass solche molekulare Umlagerungen häufig schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur bei der Einwirkung von durchaus nicht energischen Reagentien stattfinden.

Als Beispiel wird namentlich die von Kekulé beobachtete Umwandlung der Phenolmetasulfosäure in Parasäure beim gelinden Erwärmen bingestellt. Mir scheint gerade dieses Beispiel für den vorliegenden Fall nicht zu passen, es scheint mir nur zu beweisen, dass die Metaverbindung, mit überschüssiger Schwefelsäure, oder auch nur mit Wasser erwärmt, in die Paraverbindung übergeht, aber nicht, dass deshalb andere Verbindungen beim Schmelzen mit Kali leicht molekulare Umsetzungen erfahren müssen. Im Gegentheile gerade die Phenolmetasulfosäure ist ein Beispiel, dass selbst leicht zu solchen Vertauschungen der substituirenden Reste geneigte Körper beim Schmelzen mit Kali dies nicht thun. Phenolmetasulfosäure, wenn sie rein ist, erzeugt bei dieser Reaction nur Brenzkatechin und niemals Resorcin, wie schon Kekulé gefunden hat und wie ich mich selbst mehrfach überzeugte. Nimmt man noch dazu die Beständigkeit, welche im Übrigen leicht veränderliche und zersetzliche Körper wie Salicylsäure, Protokatechusäure, Brenzkatechin und a. m. gegen schmelzendes Kali zeigen, und erinnert man sich, dass kein Beispiel mit Sicherheit bekannt ist, an welchem eine Umlagerung, wie sie oben angedeutet wurde, beim Schmelzen mit Kali beobachtet worden ist, dass reine Brom-, Jod-, Sulfo-Verbindungen bei dieser Reaction stets die entsprechenden Hydroxylderivate geben, wenn die Reaction überhaupt in dem Sinne verlauft, so kann man wohl die Behauptung gerechtfertigt finden, dass das Schmelzen mit Kali eine Reaction sei, welche erlaubt Schlüsse zu ziehen auf die Constitution der so behandelten Körper vor und nach derselben, welche also auch zur Bestimmung des chemischen Orts brauchbar erscheint.

Neuerlich wieder hat Friedburg[1], indem er zum Theil, schon früher von Hübner gemachte Mittheilungen wiederholt

[1] Annal. Bd. 158, S. 23.

reine nach dem Verfahren von Reinecke dargestellte Brombenzoësäure mit Kali geschmolzen und daraus Salicylsäure und eine „bei circa 250° schmelzende Säure, die Paraoxybenzoësäure sein konnte“ erhalten, also gerade die zwei Säuren, die nach der Constitution der verwendeten Brombenzoësäure nicht hätten gebildet werden sollen.

Daran knüpft er einige Bemerkungen über die Unbrauchbarkeit der Reaction mit schmelzendem Kali, wenn man sie zur Aufklärung von Isomerie-Verhältnissen benützen will, wie solche Bemerkungen früher schon Hübner gemacht hat. Es wäre allerdings auffallend, wenn man beim Schmelzen von Orthobrombenzoësäure mit Kali, Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure in hinreichender Menge erhielte und es würde dies wirklich im Stande sein die oben genannte Reaction zu discreditiren. Leider ist die Angabe von Friedburg nicht richtig. Man erhält zwar auch aus reiner, bei 153—154 schmelzender Brombenzoësäure durch Behandeln mit Kali stets eine gewisse kleine Menge Salicylsäure, wie Kekulé und später ich selbst aus unreiner Peligot'scher Säure [1], aber nach der Trennung der Salicyl-

[1] Ich hatte damals, wie schon erwähnt, die Absicht, Oxybenzoësäure nach einem bequemeren und ausgiebigeren Verfahren darzustellen. Da mir nur Brombenzoësäure, nach Peligot's Vorschrift erzeugt, zu Gebote stand, zersetzte ich diese mit Kali und gewann geringe Mengen Salicylsäure und ziemlich viel Benzoësäure. Die jedenfalls mitgebildete Oxybenzoësäure war durch die Benzoësäure verdeckt, die wahrscheinlich selbst wieder schon in der ursprünglichen Bromsäure enthalten war, und die ich, da die ausführlichen Reinigungsmethoden der rohen Brombenzoësäure noch nicht bekannt waren, von der letzteren nicht trennen konnte. Jedenfalls war die so beschaffene unreine Peligot'sche Brombenzoësäure nicht zur Darstellung grösserer Mengen Oxybenzoësäure geeignet, weshalb ich auch den Versuch nicht weiter verfolgte. Angerstein (Annal. 158, S. 3) hat nun auf eine kurz nach meiner früheren Arbeit veröffentlichte Untersuchung von Dembey hingewiesen, worin gezeigt wird, dass die Orthochlorbenzoësäure beim Schmelzen mit Kali Oxybenzoësäure liefert und die violette Eisenreaction einem Gehalte von Phenol zugeschrieben wird, das durch einen secundären Process aus Oxybenzoësäure entstanden war. Ich weiss natürlich nicht, ob bei dem Versuche von Dembey sich wirklich keine Salicylsäure gebildet hatte, glaube aber, dass es keine schwierige Aufgabe ist, die Färbungen, welche Eisenchlorid mit Phenol und mit

säure vom Hauptproduct der Reaction hinterbleibt dieses in zu Krusten vereinigten kugeligen Krystallaggregaten, die nach zweimaligem Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle farblos werden, genau die Formen der Oxybenzoësäure zeigen, süss von Geschmack sind, ohne Krystallwasser krystallisiren und bei 199—200° schmelzen.

Ich erhielt aus 10 Grm. reiner Brombenzoësäure kaum mehr als einige Milligramme Salicylsäure und beinahe 5 Grm. Oxybenzoësäure, also über 70 Percent der theoretischen Ausbeute und bei einer Wiederholung des Versuches mit 5 Grm. Bromsäure ganz ähnliche Verhältnisse. Übrigens hat schon v. Richter[1] beim Schmelzen der Orthobrombenzoësäure mit Kali, Oxybenzoësäure erhalten und auch Herr Friedburg wird dasselbe finden, wann er seinen Destillationsrückstand, der die sehr schwer lösliche, klein krystallisirende Säure enthält, weiter reinigt und untersucht. Phenol hatte sich bei meinen Versuchen nicht gebildet. Wenn Herr Friedburg dann weiter bemerkt, dass die Anwesenheit von Salicylsäure in dem Falle nichts beweist, weil, wie ich selbst gefunden habe, Phenol beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure und Oxybenzoësäure liefert, Phenol aber bei dieser Reaction leicht entstehen könne, so ist dies nur eine Erklärung, warum Salicylsäure vorhanden sein kann und der correcte Verlauf des Processes beim Schmelzen mit Kali wäre, bei dem Umstande, dass sich als Hauptproduct Oxybenzoësäure bildet, auch für diesen Fall sicher gestellt. Ich kann aber diese Erklärung

---

Salicylsäure zeigt, zu unterscheiden. Phenollösung wird dabei blauviolett; unter Umständen fast ganz blau, Salicylsäure prachtvoll rothviolett; letztere Reaction ist überdem viel empfindlicher. Herr Angerstein sagt dann (l. c.) weiter: „Trotzdem es hiernach scheinen möchte, als entstände beim Schmelzen von Kali mit der nach Peligot dargestellten Brombenzoësäure keine Salicylsäure, so wird später nachgewiesen werden, dass unter diesen Umständen allerdings Salicylsäure entsteht, diese Bildung aber keinen Rückschluss auf die Natur der Brombenzoësäure zulässt“. Auf diese Bemerkung kann ich nur erwidern, dass ich damals die Anwesenheit von Salicylsäure in der Schmelze der rohen Brombenzoësäure nicht aus einer violetten Eisenreaction erschlossen, sondern die Salicylsäure daraus mit ihren charakteristischen Eigenschaften in Substanz dargestellt habe.

[1] Zeitschrift f. Chemie 1870, S. 457.

nicht als die richtige annehmen. Phenol zersetzt sich erst bei viel höheren Temperaturen, als sie im vorliegenden Falle gegeben wurden, in die beiden Oxybenzoësäuren und in Diphenol, und die Hälfte des verwendeten Phenols wird dabei wieder zurückerhalten. Ich will nun durchaus nicht behaupten, dass die so vielseitig geprüfte Monobrombenzoësäure vom Schmelzpunkt 153—155° nicht rein gewesen sei, obwohl die Möglichkeit, dass ihr eine geringe Menge einer isomeren Substanz beigemengt ist, selbst von Hübner nicht ganz ausgeschlossen wird, es ist im Gegentheile wohl denkbar, dass durch einen secundären Process sich eine kleine Menge Salicylcäure bildet, im Grossen und Ganzen ist aber die Entstehung von Oxybenzoësäure in einer der Theorie sehr nahe kommenden Menge, wie mir scheint, ein neuer Beweis für die Brauchbarkeit der Reaction mit schmelzendem Kali zur Erforschung der Isomerie-Verhältnisse aromatischer Substanzen.

Um nun nochmals auf die Constitution der Protokatechusäure zurückzukommen, so kann man ihr wie gesagt nach ihrer Entstehung aus Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure, wenn für erstere Substanz die Stellung 1·3 angenommen wird, nur die Lagerung 1·3·4 zuschreiben. Trotzdem entsteht bei der trocknen Destillation für sich, oder mit Kalk, oder mit Bimsstein, auch bei längerem Erhitzen auf 240°, aus derselben nur Brenzkatechin [1], in dem man die Stellung der Hydroxyle 1·3 angenommen hat. Dies scheint offenbar ein Widerspruch zu sein, da ja nach den

---

[1] Zu diesen Versuchen diente Protokatechusäure verschiedener Bereitung, aus Anissäure, aus Nelkenöl, endlich aus Chinasäure mit Brom (Carbohydrochinonsäure) dargestellte. Alle zeigten dasselbe Verhalten und es ist mir namentlich unverständlich, wie Hesse aus seiner Carbohydrochinonsäure beim längern Erhitzen auf 240° einen Rückstand erhalten konnte, der nur aus Hydrochinon bestand. Dieser Rückstand, sowie überhaupt alle Producte der trocknen Destillation etc., aus einer der genannten Säuren, zeigten die grüne Färbung mit Eisenchlorid, gaben damit bei grösserer Concentration den bekannten schwarzen Niederschlag, aber nie das so charakteristische grüne Hydrochinon, alle waren endlich durch Bleizucker fällbar. Übrigens kann ich aus diesen negativen Resultaten nicht den vollkommenen Beweis herleiten, dass nicht vielleicht unter Umständen doch etwas Hydrochinon bei den angedeuteten Reactionen entsteht.

gewöhnlichen Schlussfolgerungen Hydrochinon entstehen sollte. Ich habe nun Versuche angestellt um zu erfahren, ob Hydrochinon beim Destilliren für sich oder mit Bimsstein, bei verschieden hoher Temperatur zum Theil vielleicht in Brenzkatechin übergeht, niemals konnte ich jedoch auch nur geringe Mengen von letzterem Körper daraus erhalten. Die leichte Umsetzbarkeit dieser beiden isomeren Substanzen in einander ist also wenigstens, wenn sie bereits fertig gebildet sind, nicht erwiesen. Ob dies im Entstehungszustande leichter geschehen kann, darüber können wir allerdings kein Urtheil abgeben. Jedenfalls ist eine genügende Erklärung, warum Protokatechusäure, welche die beiden Hydroxyle benachbart enthält, unter Kohlensäureaustritt Brenzkatechin liefert, damit nicht zu erzielen. Dass aus derselben Chinasäure beim Behandeln mit Bleisuperoxyd Hydrochinon, beim Behandeln mit Brom aber und nachherigem Erhitzen der zuerst gebildeten Protokatechusäure Brenzkatechin entsteht, muss nicht in einer Umlagerung der Hydroxyle zu suchen sein. Wenn man Gräbe's Ansichten über die Chinasäure zu Hülfe nimmt, so können in jedem Falle verschiedene Hydroxyle unter Wasserbildung austreten.

Man hat nun zur Erklärung des angedeuteten, scheinbaren Widerspruchs, abgesehen von der nicht ganz ausgeschlossenen Möglichkeit einer Umsetzung von Hydrochinon in Brenzkatechin im Entstehungsmomente, nur noch zwei Möglichkeiten:

Die Oxybenzoësäure hat nicht die Stellung 1·3, dann ist entweder Isophtalsäure auch nicht 1·3, oder und zwar wahrscheinlicher, Sulfobenzoësäure geht beim Erhitzen mit ameisensaurem Kali zunächst in eine Isomere 1·3 über, die dann Isophtalsäure liefert. Die Reaction beim Schmelzen mit ameisensaurem Salz geht jedenfalls nicht so glatt vor sich, als die beim Schmelzen mit Kali.

Nimmt man aber Isophtalsäure und Oxybenzoësäure als einander correspondirend 1·3 an, und dafür sprechen viele Gründe, so bleibt nur noch die Möglichkeit, das Brenzkatechin sei 1·2, das Hydrochinon 1·3. Es ist bis jetzt nicht gelungen, einen directen Beweis für die benachbarte Stellung der Hydroxyle in Hydrochinon herzustellen. Die leichte Chinon-Bildung nur machte dies wahrscheinlich. Ebenso hat man keinen directen

Beweis für die Stellung 1·3 in Brenzkatechin. Man nahm nur Resorcin, der Terephtalsäure entsprechend als 1·4, Hydrochinon wahrscheinlich als 1·2, daher Brenzkatechin 1·3.

Es scheint nun wohl möglich, dass eine solche Bildung von Chinon aus Hydrochinon nicht unumgänglich zu ihrer Erklärung eine benachbarte Stellung der Hydroxyle verlangt und wenn man will, ist gerade die Bildung von Brenzkatechin aus Protokatechusäure ein mittelbarer Beweis dafür; vielleicht gelingt es bald auf anderm Wege einen directen für diese Ansicht herzustellen.

Ein Versuch, den ich übrigens zu wiederholen beabsichtige, phenolmetasulfosaures Kali mit ameisensaurem Kali zusammenzuschmelzen, um daraus Oxybenzoësäure oder Salicylsäure zu gewinnen und so zu erfahren, welcher dieser beiden Säuren das Brenzkatechin entspricht, ergab vorläufig ein negatives Resultat.

Innsbruck im Juni 1871.